

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-052541

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.Cl.

G11B 5/708

G11B 5/84

(21)Application number : 04-205734

(22)Date of filing : 31.07.1992

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72)Inventor : RYOMO KATSUMI

MEGURO KATSUHIKO

DOSHITA HIROAKI

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium which can perform high-output high-packing density recording and has an extremely excellent head wear characteristic and running durability against head contamination, etc.

CONSTITUTION: In the magnetic recording medium which has a magnetic layer containing ferromagnetic fine particles, a binder, and abrasive powder of  $\geq 8$  in Moh's hardness formed on a nonmagnetic substrate, the average projecting height of the abrasive powder in the surface layer of the magnetic layer above the center line of the surface roughness of the magnetic layer to the upper ends of the powder is controlled to  $\leq 15\text{nm}$  by performing super-calender treatment by using faced metallic rolls. After the calender treatment, the recording medium is subjected to burnishing treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2826234

[Date of registration]

11.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-52541

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I.	技術表示箇所
G 1 1 B	5/708	7215-5D		
	5/84	A 7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数6(全13頁)

(21)出願番号 特願平4-205734

(22)出願日 平成4年(1992)7月31日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 両毛 克己

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 目黒 克彦

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 堂下 廣昭

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高出力・高密度記録と走行耐久性のきわめて優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。特に本発明はヘッド摩耗特性やヘッド汚れ等の走行耐久性にきわめて優れる磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【構成】 非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けた磁気記録媒体記録において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが15nm以下である磁気記録媒体と対向金属ロールでスーパーカレンダー処理し、次いでバーニッシュ処理する該磁気記録媒体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けた磁気記録媒体記録において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが15nm以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記磁性層に含まれる研磨材がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドより選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層の表面粗さが0.1nmから6nmであり、且つ前記磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面に表面粗さが2nm~15nmのバック層を有することを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記磁性層の表面層に存在する研磨材が100 $\mu$ m<sup>2</sup>あたり100~1000個であり、且つ前記磁性層に含まれる研磨材は強磁性微粉末100重量部あたり5~20重量部であることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記強磁性微粉末が比表面積47m<sup>2</sup>/g以上の金属粉末であることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を塗布した後、搬送速度10m/分~900m/分、成形温度50℃~130℃で2回以上、多段の対向金属ロールによりスーパーカレンダー処理し次いでバーニッシュ処理をして、磁性層表層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁性層と非磁性支持体からなる磁気記録媒体に関するものであり、更に詳しくは、VTRのヘッド摩耗とヘッド当りを改良し、高出力を保ち、VTRのヘッド汚れを抑制し、走行安定性に優れた磁性層を有する磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般にオーディオ用、ビデオ用、コンピュータ用（ディスク、メモリーテープ）等の磁気記録媒体として、強磁性微粉末をバインダー（結合剤）中に分散させた磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。従来これらの磁気記録媒体は、磁性層として強磁性微粉末、バインダー、モース硬度8以上の研磨材を含むものが使用されてきた。このうち特に研磨材はVTRでのヘッド汚れを抑制し、常に最良の画像と音声、データ記録を提供してきた。この目的のため様々な研磨材が提案され、特公昭49-39402号、

特開昭57-183628号、米国特許3630910号、特開昭57-179945号等に開示されている。

近年、これらの磁気記録媒体は高密度記録が要求され、磁気記録媒体表面の超平滑化などにより再生出力/雑音の高出力化や低雑音化、強磁性微粉末の微粒子化、金属粉末化、高充填化、磁気記録媒体の薄手化が要求されている。また記録密度の向上や高画質化のためにはVTRでの磁気記録媒体への書き込み速度や呼び込み速度の短縮化や記録方式（アナログ方式からデジタル方式）の変更、記録幅の減少（5~20nm）や記録最短波長の減少（0.1~0.9 $\mu$ m）が必要で、ヘリカルスキャンVTRにおいてはヘッドシリンダー速度が5400RPM以上、またテープとヘッドとの相対速度も20m/secをはるかに越えるようになってきている。このような高出力や高速摺動適性を磁気記録媒体に持たせるためには、磁気記録媒体がVTRの走行系やヘッド、シリンダー系で走行安定性の確保が必要不可欠であり、この目的の為に、さきに述べた研磨材以外にカーボンブラックや有機化合物の各種潤滑剤が用いられている。これらの磁気記録媒体の大きな問題点は、VTRヘッドとの相性である。高密度記録化のために薄手化、超平滑化を達成しようとしたとき、VTRのヘッドに対し摩擦係数を下げることがきわめて困難である。摩擦係数が上昇する磁性層の表層が削れヘッドが汚れる。このため先に述べたような研磨材を磁性層中に添加するが、ヘッド汚れに対し充分効果があるような量を添加するとヘッド摩耗が著しく増加する。ヘッド摩耗が増加するとヘッド材質はより硬い方向にすることが提案され、このため再び磁性層の研磨材量を増やさなくてはならなくなる。

【0003】即ち従来の技術では磁気記録媒体とVTRヘッドとの摩擦係数の上昇に対する有効な手段は、研磨材の添加と潤滑剤の添加であった。磁気記録媒体記録のヘッドに対する汚れは研磨材を磁性層中に添加する事が、ヘッド汚れに対し効果がある。このような量を添加すると磁気記録媒体のVTRヘッドに対する摩耗が著しく増加する。ヘッド摩耗が増加するとヘッド材質はより硬い方向にすることが提案され、このため再び磁性層の研磨材量を増やさなくてはならなくなる。このように従来ヘッド摩耗とヘッド汚れのバランスはいずれかの特性を犠牲にするものであった。またVTRヘッドとの相性、即ち高密度記録化のために薄手化、超平滑化を達成しようとしたとき損なわれる出力に対し、VTRのヘッドに対する摩擦係数を低下させる為研磨材以外に潤滑剤の添加が行なわれる。摩擦係数低下のための潤滑剤の添加は出力低下やヘッド汚れを引き起こす磁性層の可塑性をもたらす。摩擦係数の低下と出力低下のバランスを取ることもきわめて困難であった。

【0004】また磁性層の表面に於ける研磨材の存在量を規定して耐久性を改良しようとする提案がされている。例えば特開昭61-57036号公報には、モース

硬度6以上の研磨材粒子を磁性粉に対して3~15wt%の割合で含有させ、且つ磁性層表面における単位面積当りの粒子の平均個数を0.25個/ $\mu\text{m}^2$ 以上に定めた磁気記録媒体が開示されている。また特開昭60-93631号公報には、モース硬度7以上の非磁性研磨材粒子を磁性層表面100 $\mu\text{m}^2$ 当たり20個以上に定めた磁気記録媒体が開示されている。しかしながら初期ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力の全ての項目にわたって満足するものは得られなかった。

【0005】また特開昭63-183619号公報には、磁性層を塗布、乾燥し、カレンダー処理を施して硬化した後に、サファイアまたはダイヤモンドで作られたエッジを持つブレード走行する磁性層表面に押し当て、更に0.5~4 $\mu\text{m}$ の粒径を有する円筒形ダイヤモンド砥石で磁性層表面を研磨加工する磁気記録媒体の製造方法が開示されている。また特開平3-162717号公報には、磁性層を塗布、乾燥し、カレンダー処理をし、得られた磁性層表面に超硬刃でバーニッシュする磁気記録媒体の製造方法が開示されている。しかしながら初期ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力の全ての項目にわたって満足するものは得られなかった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】すなはち、本発明は、高出力・高密度記録と走行耐久性のきわめて優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。特に本発明はヘッド摩耗特性やヘッド汚れ等の走行耐久性にきわめて優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは磁性層表面に存在する研磨材の特性、形状等に着眼して鋭意検討した結果、AFM（原子間力顕微鏡）により磁性層表面層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが初期ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力等の項目に大きく影響することを見だし本発明に至った。すなはち本発明の上記目的は、非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けた磁気記録媒体記録において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さが15nm以下であることを特徴とする磁気記録媒体によって達成できる。また好ましくは前記磁性層に含まれる研磨材がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドより選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする磁気記録媒体によって達成できる。すなはち本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダー、モース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設け、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることにより、VTRのヘッド摩耗が少なく走行耐久性に優れた磁気記録媒体を得たものである。好ましくは磁

性層に含まれる研磨材の少なくとも1種類がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドで、磁性層の表面粗さが0.1nmから6nmである時、VTRヘッドと磁気記録媒体の耐久性に優れた磁気記録媒体が得られる。また磁性層の表面層に存在する研磨材が100 $\mu\text{m}^2$ あたり100~1,000個であり、磁性層に含まれる研磨材は強磁性微粉末100部あたり5~20重量部で、かつ磁性層の強磁性微粉末の比表面積が47m<sup>2</sup>/g以上の金属粉末であることにより、高出力と適切な研磨能が得られる。また磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面に表面粗さが2nm~15nmのバック層を有することによりきわめてすぐれた走行耐久性が得られる。

【0008】本発明の、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さは以下の通り測定できる。AFM（原子間力顕微鏡）により磁性層表面層に存在する研磨材を観測しながら磁性層表面粗さの曲線とその中心線を求め、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを測定し、顕微鏡写真により表面層に存在する研磨材の位置を同定したあと磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを $n=20$ で測定することにより確認できる。この場合、磁性層が多層構成の場合は最上層の磁性層中に存在する研磨材の平均粒子サイズは0.1~1 $\mu\text{m}$ が適当で、この時の最上層の厚みは研磨材の平均粒子サイズ以下であっても構わない。磁性層が単層構成の場合は磁性層中に存在する研磨材の平均粒子サイズは0.1~1 $\mu\text{m}$ が適当で、この時の単層の厚みは研磨材の平均粒子サイズ以上であることが好ましい。本発明では磁性層中に添加する研磨材量が強磁性微粉末100重量部あたり5~20重量部であることが好ましい。磁性層中に添加する研磨材量が強磁性微粉末100重量部あたり5重量部未満では、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在する研磨材の平均突起高さが15nm以下を達成できる場合があるが、添加量が少ないため十分なクリーニング効果が得にくい。また磁性層中に添加する研磨材量が強磁性微粉末100重量部あたり20重量部以上では、磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在する研磨材の平均突起高さが15nmを越え、クリーニング効果は充分得ることは出来るが、ヘッド摩耗が異常に増加し磁気記録媒体として適当でない。

【0009】すなわち本発明は、非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、該磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表面層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることにより、VTRのヘッド摩耗が少なく走行耐久性に優れた磁気記録媒体を得たものである。研磨材を磁気記録媒体に使用することは古くから知

られているが、従来知られている研磨材の粒子サイズや添加量では研磨材高さをコントロールする事は出来ない。研磨材の粒子サイズは従来0.01~2 $\mu$ m程度の物が使用され、また添加量としては強磁性微粉末100gあたり0.1~20重量部使用される。これらの形状は球形状、球形に近似した形状、角を有する形状などが使用されてきた。従来技術により作成された磁性層の磁性層表面粗さの中心線より上に存在し且つ磁性層表層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さは磁性層表面粗さの中心線から15nmを越えてしまい、VTRヘッド摩擦が多くなり走行耐久性に劣る磁気記録媒体しか得られなかった。このように研磨材の突起高さが高いとVTRヘッド摩擦が多くなり、VTRのヘッドライフが短寿命となる。VTRのヘッド摩擦を減少させるため研磨材の添加量を少なくすることは有効な手段であるが、磁気記録媒体のVTRヘッドに対するクリーニング効果が低減され、ヘッド目詰まりを生じた結果出力の低下が起り商品価値のないものとなる。

【0010】研磨材の突起高さは先ずカレンダーに金属ロールを用い、極力磁性層表層を平滑(6nm以下)にしたあと、研磨材の高さを後処理により制御することにより達成できる。すなわち非磁性支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよびモース硬度8以上の研磨材を含む磁性層を塗布した後、搬送速度10m/分~900m/分、成形温度50℃~130℃で2回以上、多段の対向金属ロールによりスーパーカレンダー処理し次いでバーニッシュ処理をして、磁性層表層に存在する研磨材の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすることができ。スーパーカレンダー処理及びバーニッシュ処理の詳細は後述する。かつ、この時磁性層に含まれる研磨材の少なくとも1種類がアルミナ、酸化クロム、ダイアモンドを用いることが好ましい。磁性層の表面粗さはカレンダーで0.1nmから6nmとし、VTRヘッドと磁気記録媒体の耐久に優れる磁気記録媒体を得たものである。またこの時磁性層の表層に存在する研磨材を100 $\mu$ m<sup>2</sup>あたり100~1000個存在させ、磁性層に含まれる研磨材を強磁性微粉末100重量部あたり5~20重量部とし、磁性層の強磁性微粉末の比表面積が47m<sup>2</sup>/g以上の金属粉末を用いることにより、磁性体と磁性層、バック層の超平滑性により高出力を達成でき、かつ研磨材の突起高さと研磨材の個数を制御することにより適切な研磨能を得たものである。また磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面のバック層の表面粗さは2nm~15nmとすることによりきわめてすぐれる走行耐久性と高CNを得たものである。また理由は明かでないが研磨材高さを本発明のように制御すると異なるヘッドに対する出力の確保が容易となる。また出力の落込みの原因となる1 $\mu$ sec、-2db程度のドロップアウトも大幅に改善されることが分かった。

【0011】本発明の磁気記録媒体は少なくとも、強磁

性微粉末、バインダー、研磨剤を含む磁性層を非磁性支持体上に塗設してなる基本構造を有するものである。本発明の磁気記録媒体においては、磁性層中に固体、液体の各種潤滑剤を含んでもよく、また磁性層を設けた非磁性支持体上の反対側の面には非磁性粉体(カーボンブラック、無機粉体、研磨剤、固体潤滑剤等)とバインダーを含むバック層を設ける。さらに本発明の磁気記録媒体においては、磁性層中の潤滑剤以外に防錆剤、防微剤、帯電防止剤、非磁性粉体、色素、有機磁性化合物、分散剤等を含んでもよく、また強磁性微粉末の異なるもしくは同一の磁性層からなる混合層、多層構成としても良い。

【0012】本発明の強磁性微粉末としては、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co含有(被着、変成、ドーブ)の $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co含有(被着、変成、ドーブ)のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\gamma$ -FeOX、Co含有(被着、変成、ドーブ)の $\gamma$ -FeOX(X=1.33~1.50)、CrO<sub>2</sub>等も使用できるが、特に $\alpha$ -Fe、Co、Ni、Fe-Co合金、Fe-Co-Ni合金、Fe-Co-Ni-P合金、Fe-Co-Ni-B合金、Fe-Ni-Zn合金、Ni-Co合金、Co-Ni-Fe合金などの強磁性金属微粉末が好ましい。これら強磁性金属微粉末の粒子サイズは約0.005~1ミクロンの長さで、軸長/軸幅の比は、1/2~15/1程度である。又、これらの強磁性金属微粉末の比表面積は47~80m<sup>2</sup>/gより好ましくは53~70m<sup>2</sup>/g、抗磁力(Hc)は1250~2500Oe、含水率は0.1~2.0重量%、PHは3~11(5g磁性体/100g水)が好ましい。これらの強磁性微粉末の表面に、防錆剤、表面处理剤、分散剤、潤滑剤、帯電防止剤等をそれぞれの目的の為に分散に先だって溶剤中で含浸させて、吸着させてもよい。本発明の磁気記録媒体はこれら強磁性微粉末が結合剤中に分散された磁性層を非磁性支持体上に設けたものである。また強磁性合金粉末中の金属分は60重量%以上であり、そして金属分の70重量%以上が少なくとも1種類の強磁性金属あるいは合金(例、Fe、Fe-Co、Fe-Co-Ni、Co、Ni、Fe-Ni、Co-Ni、Co-Ni-Fe)であり、該金属分の40重量%以下、より好ましくは20重量%以下の範囲内で他の成分(例、Al、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、B、P)を含むことのある合金や、窒化鉄や炭化鉄等を挙げることができる。特にこの中で金属鉄の強度を補う為にAl、Si、Crを単独ないしは混合して表層に設けることが好ましい。また、上記強磁性金属が少量の水酸化物または酸化物、アルカリ金属元素(Na、K、等)、アルカリ土類金属元素(Mg、Ca、Sr)を含むものなどであつてもよい。これらの

強磁性金属粉末の製造方法は既に公知であり、本発明で用いる強磁性粉末の代表例である強磁性合金粉末についてもこれら公知の方法に従って製造することができる。

【0013】すなわち、強磁性合金微粉末の製造方法の例としては、下記の方法を挙げることができる。

(a) 複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）を水素などの還元性気体で還元する方法、(b) 酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、(c) 金属カルボニル化合物を熱分解する方法、(d) 強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、(e) 水銀陰極を用い強磁性金属粉末を電解析出させたのち水銀と分離する方法、

(f) 金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法、強磁性金属微粉末を使用する場合に、その形状とくに制限はないが通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものが使用され特にさきに述べた針状比のものが好ましい。またこれら強磁性体の $\sigma_s$ は100~210emu/gが好ましい。結晶子サイズは100~300Åが好ましい。さいころ状のものとしては立方体かもしくは6面体、8面体の形状のものが好ましい。板状のものとしては板状/厚みの比が、3/1~30/1であるものが好ましい。これらの強磁性合金微粉末の例示は特開昭53-70397号、特開昭58-119609号、特開昭58-130435号、特開昭59-80901号、特開昭59-16903号、特開昭59-41453号、特公昭61-37761号、米国特許4447264号、米国特許4791021号、米国特許4931198号の公報等に記載されている。

【0014】本発明の磁性層やバック層に使用されるバインダーとしては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、可視光線硬化型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては軟化温度が150℃以下、平均分子量が10000~300000、重合度が約50~2000程度のものでより好ましくは200~600程度であり、例えば塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステルスチレン共重合体、メタクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルスチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ナイロン-シリコン系樹脂、ニトロセルロース-ポリアミド樹脂、ポリフッカビニル、塩化ビニリデンアクリロニトリル共重合体、

ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、メチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース等）、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、クロロビニルエーテルアクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物等が使用される。これらの樹脂の例示は特公昭37-6877号、特公昭39-12528号、特公昭39-19282号、特公昭40-5349号、特公昭40-20907号、特公昭41-9463号、特公昭41-14059号、特公昭41-16985号、特公昭42-6428号、特公昭42-11621号、特公昭43-4623号、特公昭43-15206号、特公昭44-2889号、特公昭44-17947号、特公昭44-18232号、特公昭45-14020号、特公昭45-14500号、特公昭47-18573号、特公昭47-22063号、特公昭47-22064号、特公昭47-22068号、特公昭47-22069号、特公昭47-22070号、特公昭47-27886号、特開昭57-133521、特開昭58-137133、特開昭58-166533、特開昭58-222433、特開昭59-58642等、米国特許4571364号、米国特許4752530号の公報等に記載されている。

【0015】熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては塗布液の状態では200、000以下の分子量であり、塗布、乾燥後に加熱加湿することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなる。又、これらの樹脂のなかで、樹脂が熱分解するまでの間に軟化又は溶解しないものが好ましい。具体的には例えばフェノール樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタンポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂（電子線硬化樹脂）、エポキシ-ポリアミド樹脂、ニトロセルロースメラミン樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物、ポリアミン樹脂、ポリイミン樹脂及びこれらの混合物等である。これらの樹脂の例示は特公昭39-8103号、特公昭40-9779号、特公昭41-7192号、特公昭41-8016号、特公昭41-14275号、特公昭42-18179号、特公昭43-12081号、特公昭44-28023号、特公昭45-14501号、特公

昭45-24902号, 特公昭46-13103号, 特公昭47-22065号 特公昭47-22066号, 特公昭47-22067号, 特公昭47-22072号, 特公昭47-22073号 特公昭47-28045号, 特公昭47-28048号, 特公昭47-28922号等の公報に記載されている。これらの熱可塑, 熱硬化性樹脂, 反応型樹脂は, 樹脂としてもつたる官能基以外の官能基としてカルボン酸(COOM), スルフィン酸, スルフェン酸, スルホン酸(SO<sub>3</sub>M), 燐酸(PO(OM)(OM)), ホスホン酸, 硫酸(OSO<sub>3</sub>M), 及びこれらのエステル基等の酸性基(MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、炭化水素基)、アミノ酸類; アミノスルホン酸類, アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類, アルキルペタイン型等の両性類基, アミノ基, イミノ基, イミド基, アミド基等また、水酸基, アルコキシ基, チオール基, アルキルチオ基, ハロゲン基(F、Cl、Br、I), シリル基, シロキサン基, エポキシ基, イソシアナト基, シアノ基, ニトリル基, オキシ基, アクリル基, フォスフィン基を通常1種以上6種以内含み、各々の官能基は樹脂1gあたり1×10<sup>-6</sup>eq~1×10<sup>-2</sup>eq含む事が好ましい。該樹脂のなかで特にスルホン酸、燐酸、フォスホン酸、エポキシ基、水酸基の少なくとも1つ以上の官能基を有する樹脂が好ましい。

【0016】本発明の磁性層やバック層に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1、5-ジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート類、又当該イソシアネート類とポリアルコールとの生成物、又イソシアネート類の縮合に依って生成した2~10量体のポリイソシアネート、又ポリイソシアネートとポリウレタンとの生成物で末端官能基がイソシアネートであるもの等を使用することができる。これらポリイソシアネート類の平均分子量は100~20000のもの好適である。これらポリイソシアネートの市販されている商品名としては、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL(日本ポリウレタン株製)、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、タケネート300S、タケネート500(武田薬品株製)、スミジュールT-80、スミジュール44S、スミジュールPF、スミジュールL、スミジュールNデスジュールL、デスジュールIL、デスジュールN、デスジュールHL、デスジュールT65、デスジュール15、デスジュールR、デスジュールRF、デスジュールSL、

デスジュールZ4273(住友バイエル社製)等があり、これらを単独若しくは硬化反応性の差を利用して二つ若しくはそれ以上の組み合わせによって使用することができる。又、硬化反応を促進する目的で、水酸基(ブタンジオール、ヘキサンジオール、分子量が1000~10000のポリウレタン、水等)、アミノ基(モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等)を有する化合物や金属酸化物の触媒や鉄アセチルアセトネート等の触媒を併用する事も出来る。これらの水酸基やアミノ基を有する化合物は多官能である事が望ましい。これらポリイソシアネートは磁性層、バック層とも結合剤樹脂とポリイソシアネートの総量100重量部あたり2~70重量部で使用することが好ましく、よりこのましくは5~50重量部である。これらの例示は特開昭60-131622号、特開昭61-74138号等の公報において示されている。これらの結合剤の単独又は組合わされたものが使われ、ほかに添加剤が加えられる。磁性層の強磁性微粉末と結合剤との混合割合は重量比で強磁性微粉末100重量部に対して結合剤3~100重量部の範囲で使用される。バック層の微粉末と結合剤の混合割合は重量比で微粉末100重量部に対して結合剤8~150重量部の範囲で使用される。添加剤としては分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤、酸化防止剤、溶剤等が加えられる。

【0017】本発明の磁性層およびもしくはバック層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いる事ができる。これらカーボンブラックはテープの帯電防止剤、遮光剤、摩擦係数調節剤、耐久性向上を目的として使用される。これらカーボンブラックの米国における略称の具体例をしめすとSAF、ISAF、IISAF、T、HAF、SPF、FF、FEF、HMF、GPF、APF、SRF、MPF、ECF、SCF、CF、FT、MT、HCC、HCF、MCF、LFF、RCF等があり、米国のASTM規格のD-1765-82aに分類されているものを使用することができる。本発明に使用されるこれらカーボンブラックの平均粒子サイズは5~1000ミリミクロン(電子顕微鏡)、窒素吸着法比表面積は1~800m<sup>2</sup>/g、PHは4~11(JIS規格K-6221-1982法)、ジブチルフタレート(DBP)吸油量は10~800ml/100g(JIS規格K-6221-1982法)である。本発明に使用されるカーボンブラックのサイズは、塗布膜の表面電気抵抗を下げる目的で5~100ミリミクロンのカーボンブラックを、また塗布膜の強度を制御するときに50~1000ミリミクロンのカーボンブラックをもちいる。また塗布膜の表面粗さを制御する目的で表面の平滑化のためにより微粒子のカーボンブラック(100ミリミクロン未満)を、粗面化して摩擦係数を下げる目的で粗粒子のカーボンブラック(100

ミリミクロン以上)をもちいる。このようにカーボンブラックの種類と添加量は磁気記録媒体に要求される目的に応じて使い分けらる。また、これらのカーボンブラックを、後述の分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用してもよい。また、カーボンブラックを製造するときの炉の温度を2000℃以上で処理して表面の一部をグラファイト化したものも使用できる。また、特殊なカーボンブラックとして中空カーボンブラックを使用することもできる。磁性層の場合強磁性微粉末100部に対して0.1~20重量部で用いることが望ましい。バック層の場合結合剤100重量部に対して20~400重量部で用いることが望ましい。バック層に使用出来るカーボンブラックは例えば『カーボンブラック便覧』、カーボンブラック協会編、(昭和46年発行)を参考にすることが出来る。これらカーボンブラックの例示は米国特許4539257号、米国特許4614685号、特開昭61-92424号、特開昭61-99927号の公報等に記載されている。

【0018】本発明の磁性層もしくはバック層で用いられる研磨剤は磁気テープの耐久性を向上させるために用いられ、一般的に研磨作用若しくは琢磨作用をもつ材料で $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ 、 $\gamma$ -アルミナ 熔融アルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドのうち少なくとも一種以上を用いることが好ましい。これ以外の研磨材として炭化珪素、酸化セリウム、コランダム、 $\alpha$ -酸化鉄、ザクロ石、エメリー(主成分:コランダムと磁鉄鉱)、ガーネット、珪石、窒化珪素、窒化硼素、炭化モリブデン、炭化硼素、炭化タングステン、チタンカーバイド、トリポリ、ケイソウ土、ドロマイト等で、主としてモース硬度6以上の材料を1内至4種迄の組合わせて使用することが好ましい。これらの研磨剤は平均粒子サイズが0.005~5ミクロンの大きさのものが使用され、特に好ましくは0.01~2ミクロンである。これらの研磨剤は磁性層の強磁性微粉末100重量部に対して0.1~20重量部で用いることが望ましい。またこれらの研磨剤はバック層の非磁性粉体100重量部に対して0.01~5重量部で用いることが望ましい。これらの具体例としては住友化学製のAKP1、AKP15、AKP20、AKP30、AKP50、AKP80、Hit50、Hit100等が挙げられる。これらについては特公昭52-28642号、特公昭49-39402号、特開昭63-98828号、米国特許3687725号、米国特許3007807号、米国特許3041196号、米国特許3293066号、米国特許3630910号、米国特許3833412号、米国特許4117190号、英国特許1145349号、西独特許853211号等に記載されている。

【0019】本発明の磁性層およびもしくはバック層に使用される粉末状潤滑剤としては、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、弗化黒鉛、炭酸カルシウム、

硫酸バリウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、二硫化タングステン等の無機微粉末、アクリルステレン系樹脂微粉末、ベンゾグアナミン系樹脂微粉末、メラミン系樹脂微粉末、ポリオレフィン系樹脂微粉末、ポリエステル系樹脂微粉末、ポリアミド系樹脂微粉末、ポリイミド系樹脂微粉末、ポリフッカエチレン系樹脂微粉末等の樹脂微粉末等がある。また有機化合物系潤滑剤としてはシリコンオイル(ジアルキルポリシロキサン、ジアルコキシポリシロキサン、フェニルポリシロキサン、フルオロアルキルポリシロキサン(信越化学製KF96、KF69等)、脂肪酸変性シリコンオイル、フッ素アルコール、アルカン(流動パラフィン)、ポリオレフィン(ポリエチレンワックス、ポリプロピレン等)、ポリグリコール(エチレングリコール、ポリエチレンオキシドワックス等)、テトラフルオロエチレンオキシドワックス、ポリテトラフルオログリコール、パーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロ脂肪酸、パーフルオロ脂肪酸エステル、パーフルオロアルキル硫酸エステル、パーフルオロアルキルスルホン酸エステル、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸エステル、パーフルオロアルキル燐酸エステル等(例えばクлайトックス等)の弗素や珪素を導入した化合物、アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸エステル、アルキルホスホン酸トリエステル、アルキルホスホン酸モノエステル、アルキルホスホン酸ジエステル、アルキル燐酸エステル、琥珀酸エステル等の有機酸および有機酸エステル化合物、トリアザインドリジン、テトラアザインデン、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン、ベンゾジアゾール、EDTA等の窒素・硫黄を含む複素(ヘテロ)環化合物、炭素数10~40の一塩基性脂肪酸と炭素数2~40個の一価のアルコールもしくは二価のアルコール、三価のアルコール、四価のアルコール、六価のアルコールのいずれか1つもしくは2つ以上とから成る脂肪酸エステル類、炭素数10個以上の一塩基性脂肪酸と該脂肪酸の炭素数と合計して炭素数が11~70個と成る一価~六価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、炭素数8~40の脂肪酸或いは脂肪酸アミド類、脂肪酸アルキルアミド類、脂肪酸アルコール類も使用できる。これらの炭素は任意の場所で分岐していても良い。分岐の場所としては、イソや2、3位分岐が好ましい。カプリル酸オクチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸2エチルヘキシル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸ブチル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸2エチルヘキシル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸2エチルヘキシル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソアミル、ステアリン酸2エチルベンチル、ステアリン酸2ヘキシルデシル、ステアリン酸イソトリデシル、ス



テアリン酸アミド、ステアリン酸アルキルアミド、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルピタンモノステアレート、アンヒドロソルピタンジステアレート、アンヒドロソルピタントリステアレート、アンヒドロソルピタンテトラステアレート、オレイルオレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、モンタンワックス、カルナウバワックス、等が有り単独若しくはくみあわせ使用出来る。また本発明に使用される潤滑剤としては所謂潤滑油添加剤も単独若しくはくみあわせで使用出来、防錆剤として知られている酸化防止剤（アルキルフェノール、ベンゾトリアジン、テトラアザインデン、スルファミド、グアニジン、核酸、ピリジン、アミン、ヒドロキノン、EDTA等の金属キレート剤）、錆どめ剤（ナフテン酸、アルケニルコハク酸、燐酸、ジラウリルフォスフェート等）、油性剤（ナタネ油、ラウリルアルコール等）、極圧剤（ジベンジルスルフィド、トリクレジルフォスフェート、トリブチルホスファイト等）、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡どめ剤等がある。これらの潤滑剤は複合化させて使用してもよく1分子中にこれらの特性基を2つ以上導入したのもよい。例えば弗素基導入脂肪酸、弗素基導入脂肪酸エステル、シロキサン導入脂肪酸、シロキサン導入脂肪酸エステル等があげられる。これらの潤滑剤は磁性層およびもしくはバック層の結合剤100重量部に対して0.01~30重量部の範囲で添加される。これらについては、特公昭43-23889号、特公昭48-24041号、特公昭48-18482号、特公昭44-18221号、特公昭47-28043号、特公昭57-56132号、特開昭59-8136号、特開昭59-8139号、特開昭61-85621号、米国特許3423233号、米国特許3470021号、米国特許3492235号、米国特許3497411号、米国特許3523086号、米国特許3625760号、米国特許3630772号、米国特許3634253号、米国特許3642539号、米国特許3687725号、米国特許4135031号、米国特許4497864号、米国特許4552794号、アイビーエムテクニカルディスクロージャーブリテン（IBM Technical Disclosure Bulletin）Vol. 9, No. 7, p. 779（1966年12月）、エレクトロニク（ELEKTRONIK）1961年No. 12, p. 380、化学便覧、応用編、p. 954-967、1980年丸善株発行等に記載されている。

【0020】本発明に使用する分散剤、分散助剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸、ペヘン酸、マレイン酸、フタル酸等の炭素数2~40個の脂肪酸（ $R_1COOH$ 、 $R_1$ は炭素数1~39個のアルキル基、フェニル基、アラルキル基）、前記の脂肪酸の

アルカリ金属（Li, Na, K,  $NH_4^+$ 等）またはアルカリ土類金属（Mg, Ca, Ba等）、Cu, Pb等から成る金属石鹸（オレイン酸銅）、脂肪酸アミド；レシチン（大豆油レシチン）等が使用される。この他に炭素数4~40の高級アルコール、（ブタノール、オクチルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、セチルアルコール、イソセチルアルコール）及びこれらの硫酸エステル、スルホン酸、フェニルスルホン酸、アルキルスルホン酸、スルホン酸エステル、燐酸モノエステル、燐酸ジエステル、燐酸トリエステル、アルキルホスホン酸、フェニルホスホン酸、アミン化合物等も使用可能である。また、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、スルホ琥珀酸、スルホ琥珀酸金属塩、スルホ琥珀酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は通常一種以上で用いられ、一種の分散剤は結合剤100重量部に対して0.005~20重量部の範囲で添加される。これら分散剤の使用方法は、強磁性微粉末や非磁性微粉末の表面に予め被着させても良く、また分散途中で添加してもよい。このようなものは、例えば特公昭39-28369号、特公昭44-17945号、特公昭44-18221号、特公昭48-7441号、特公昭48-15001号、特公昭48-15002号、特公昭48-16363号、特公昭49-39402号、米国特許3387993号、同3470021号等に於いて示されている。

【0021】本発明に用いる防微剤としては2-（4-チアゾリル）-ベンズイミダゾール、N-（フルオロジクロロメチルチオ）-フタルイミド、10, 10'-オキシビスフェノキシサルシン、2, 4, 5, 6テトラクロロイソフタロニトリル、P-トリルジヨードメチルスルホン、トリヨードアリルアルコール、ジヒドロアセト酸、フェニルオレイン酸水銀、酸化ビス（トリブチル錫）、サルチルアニライド等がある。このようなものは、例えば「微生物災害と防止技術」1972年工学図書、「化学と工業」32, 904（1979）等に於いて示されている。これらの防微剤は結合剤100重量部に対して0.005~20重量部の範囲で使用される。

【0022】本発明に用いるカーボンブラック以外の帯電防止剤としてはグラファイト、変性グラファイト、カーボンブラックグラフトポリマー、酸化錫-酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン-酸化錫-酸化アンチモン、等の導電性粉末；サポニン等の天然界面活性剤；アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、多価アルコール、多価アルコールエステル、アルキルフェノールEO付加体等のノニオン界面活性剤；高級アルキルアミン類、環状アミン、ヒダントイン誘導体、アミドアミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ピリジンその他の複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン界面活性剤；カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸、硫酸エステル基、ホスホン酸

エステル、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類；アミノスルホン酸類，アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類，アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等が使用される。これら帯電防止剤として使用し得る界面活性剤化合物例の一部は特開昭60-28025号、米国特許2271623号、同2240472号、同2288226号、同2676122号、同2676924号、同2676975号、同2691566号、同2727860号、同2730498号、同2742379号、同2739891号、同3068101号、同3158484号、同3201253号、同3210191号、同3294540号、同3415649号、同3441413号、同3442654号、同3475174号、同3545974号、西独特許公開（OLS）1942665号、英国特許1077317号、同1198450号等をはじめ、小田良平他著『界面活性剤の合成とその応用』（慎書店1972年版）；A. W. ベイリ著『サーフェス アクティブ エージェント』（インターサイエンス パブリケーション コーポレイテッド1985年版）；T. P. シスリー著『エンサイクロペディア オブ サーフェスアクティブ エージェント，第2巻』（ケミカルパブリシュカンパニー1964年版）；『界面活性剤便覧』第六刷（産業図書株式会社，昭和41年12月20日）；丸茂秀雄著『帯電防止剤』幸書房（1968）等の成書に記載されている。これらの界面活性剤は単独または混合して添加しても良い。磁気記録媒体における、これらの界面活性剤の使用量は、強磁性微粉末100重量部当たり0.01～10重量部である。またバック層での使用量は結合剤100重量部当たり0.01～30重量部である。これらは帯電防止剤として用いられるものであるが、時としてそのほかの目的、例えば分散、磁気特性の改良、潤滑性の改良、塗布助剤、湿潤剤、硬化促進剤、分散促進剤として適用される場合もある。

【0023】本発明の分散、混練、塗布の際に使用する有機溶媒としては、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、スチレンなどのタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、ク

ロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素、N，N-ジメチルホルムアルデヒド、ヘキサン等のものが使用できる。またこれら溶媒は通常任意の比率で2種以上で用いる。また1重量%以下の量で微量の不純物（その溶媒自身の重合物、水分、原料成分等）を含んでもよい。これらの溶剤は磁性液もしくはバック液、下塗液の合計固形分100重量部に対して100～200000重量部で用いられる。好ましい磁性液の固形分率は5～40重量%である。またバック液の好ましい固形分率は5～30重量%である。有機溶媒の代わりに水系溶媒（水、アルコール、アセトン等）を使用することもできる。

【0024】磁気記録層やバック層の形成は上記の組成などを任意に組合せて有機溶媒に単独もしくは複合して含浸、溶解、混合、分散、混練、希釈を任意の順序で組み合わせさせて塗布溶液を作成して支持体上に塗布・乾燥・配向する。テープもしくはディスクとして使用する場合には支持体の厚み2.5～500ミクロン程度、好ましくは3～100ミクロン程度が良い。素材としてはポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミド等のプラスチックが好ましい。これら支持体に関しては例えば西独特許3338854A、特開昭59-116926号、特開昭61-129731号、米国特許4388368号；三石幸夫著、『繊維と工業』31巻 p50～55、1975年などに記載されている。ビデオテープ等の場合これら支持体の中心線平均表面粗さは0.1～30ナノメートル（nm）（カットオフ値0.25mm）が好ましい。またこれら支持体のヤング率（F5値）は目的に応じて、巾方向、長手方向とも2～100Kg/mm<sup>2</sup>を選択することが出来る。

【0025】分散、混練の方法には特に制限はなく、また各成分の添加順序（樹脂、粉体、潤滑剤、溶媒等）、分散・混練中の添加位置、同一原料の分割添加、分散温度（0～80℃）、湿度などは適宜設定することができる。磁性塗料およびバック層塗料の調製には通常の混練機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグラインダー、ツェグバリ（Szegevari）アトライター、高速インペラー、分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、ディスパーザー、ホモジナイザー、単軸スクリュウ押し出し機、二軸スクリュウ押し出し機、及び超音波分散機などを用いることができる。通常分散・混練にはこれらの分散・混練機を複数備え、連続的に処理を行う。混練分散に関する技術の詳細は、T. C. PATTON著（デー・シー・パットン）“Paint Flow and Pigment Dispersion”（ペイントフロー アンド ピグメントデ

イ ス パ ー ジ ョ ン ) 1 9 6 4 年 J o h n W i l e y & S o n s 社 発 行 ( ジ ョ ン ウ イ リ ー ア ン ド サ ンズ ) や 田 中 信 一 著 『 工 業 材 料 』 2 5 巻 3 7 ( 1 9 7 7 ) な ど や 当 該 書 籍 の 引 用 文 献 に 記 載 さ れ て い る 。 こ れ ら 分 散 、 混 練 の 補 助 材 料 と し て 分 散 ・ 混 練 を 効 率 よ く 進 め る た め 、 球 相 当 径 で  $10\text{ cm } \phi \sim 0.05\text{ mm } \phi$  の 径 の ス チ ール ボ ール 、 ス チ ール ビ ーズ 、 セ ラ ミ ッ ク ビ ーズ 、 ガ ラ ス ビ ーズ 、 有 機 ポ リ マ ー ビ ーズ を 用 い る こ と が 出 来 る 。 ま た こ れ ら 材 料 は 球 形 に 限 ら ない 。 ま た 、 米 国 特 許 第 2 5 8 1 4 1 4 号 及 び 同 第 2 8 5 5 1 5 6 号 な どの 明 細 書 に も 記 載 が あ る 。 本 発 明 に お い て も 上 記 の 書 籍 や 当 該 書 籍 の 引 用 文 献 な ど に 記 載 さ れ た 方 法 に 準 じ て 混 練 分 散 を 行 い 磁 性 塗 料 お よ び バ ッ ク 層 塗 料 を 調 製 す る こ と が で き る 。 硬 化 剤 や 一 部 添 加 剤 ( 磁 性 体 と 反 応 性 の 高 い 脂 肪 酸 、 磷 酸 、 ホ ス ホ ン 酸 、 ス ル ホ ン 酸 、 及 び こ れ ら の エ ス テ ル 類 ) は 、 塗 布 直 前 に ミ キ シ ン グ パ ル プ 等 の 添 加 機 を 用 い て 、 塗 布 液 に 添 加 し て も よ い 。

【 0 0 2 6 】 支 持 体 上 へ 前 記 の 磁 気 記 録 層 用 塗 布 液 な ら び に バ ッ ク 層 用 塗 布 液 、 下 塗 液 を 塗 布 す る 方 法 と し て は 塗 布 液 の 粘 度 を  $1 \sim 20000$  セ ン チ ス ト ッ ク ス (  $25^{\circ}\text{C}$  ) に 調 整 し 、 エ ア ード ク タ ー コ ー ト 、 プ レ ード コ ー ト 、 エ ア ナ イ フ コ ー ト 、 ス ク イ ズ コ ー ト 、 含 浸 コ ー ト 、 リ バ ー ス ロ ール コ ー ト 、 ト ラ ン ス フ ェ ー ロ ール コ ー ト 、 グ ラ ビ ア コ ー ト 、 キ ス コ ー ト 、 キ ャ ス ト コ ー ト 、 ス プ レ イ コ ー ト 、 ロ ッ ド コ ー ト 、 正 回 転 ロ ール コ ー ト 、 カ ー テ ン コ ー ト 、 押 出 コ ー ト 、 バ ー コ ー ト 、 エ ク ス ト ル ー ジ ョ ン コ ー ト 等 が 利 用 出 来 、 そ の 他 の 方 法 も 可 能 で あ り 、 こ れ ら の 具 体 的 説 明 は 朝 倉 書 店 発 行 の 『 コ ー テ イ ン グ 工 学 』 2 5 3 頁  $\sim$  2 7 7 頁 ( 昭 和 4 6 . 3 . 2 0 . 発 行 ) 等 に 詳 細 に 記 載 さ れ て い る 。 こ れ ら 塗 布 液 の 塗 布 の 順 番 は 任 意 に 選 択 で き 、 ま た 所 望 の 液 の 塗 布 の 前 に 下 塗 り 層 塗 布 を 連 続 し て 行 っ て も よ い 。 ま た 磁 性 層 も し く は バ ッ ク 層 を 多 層 で 構 成 し た い と き は 、 同 時 多 層 塗 布 、 逐 次 多 層 塗 布 等 を 行 っ て も よ い 。 こ れ ら は 、 例 え ば 、 特 開 昭 5 7 - 1 2 3 5 3 2 号 公 報 、 特 公 昭 6 2 - 3 7 4 5 1 号 公 報 、 特 開 昭 5 9 - 1 4 2 7 4 1 号 公 報 、 特 開 昭 5 9 - 1 6 5 2 3 9 号 公 報 の 明 細 書 等 に し め さ れ て い る 。

【 0 0 2 7 】 こ の よ う な 方 法 に よ り 、 支 持 体 上 に 約  $1 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  ( 固 形 分 で  $0.1 \sim 50\text{ g/m}^2$  ) 厚 み ほ ど で 塗 布 さ れ た 磁 性 液 は 必 要 に よ り 層 中 の 磁 性 粉 末 を 直 ち に  $20 \sim 130^{\circ}\text{C}$  で 多 段 階 で 乾 燥 し な が ら  $500 \sim 5000\text{ G}$  程 で 所 望 の 方 向 ( 垂 直 、 長 手 、 幅 、 ラ ン ダ ム 、 斜 め 等 ) へ 配 向 さ せ る 処 理 を 施 し た の ち 、 形 成 し た 磁 性 層 を  $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  厚 み に 乾 燥 す る 。 こ の と き の 支 持 体 の 搬 送 速 度 は 、 通 常  $10\text{ m/分} \sim 900\text{ m/分}$  で お こ な わ れ 、 複 数 の 乾 燥 ゾ ン ン で 乾 燥 温 度 を  $20^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  で 制 御 し 塗 布 膜 の 残 留 溶 剤 量 を  $0.01 \sim 40\text{ mg/m}^2$  と す る 。 本 発 明 で は こ の あ と ス ー パ ー カ レ ン ダ ー 処 理 を 磁 気 記 録 媒 体 に 施 し 表 面 平 滑 化 加 工 を 施 し 、 磁 性 層 と バ ッ ク 層 の 中 心 線 平 均 表 面 粗 さ を 所 望 の 値 に 調 整 し 、

さ ら に 所 望 の 形 状 に 裁 断 し て 、 本 発 明 の 磁 気 記 録 媒 体 を 製 造 す る 。 こ の と き ス ー パ ー カ レ ン ダ ー 処 理 は 、 対 向 の 金 属 ロ ール を 用 い る こ と が 好 ま し い 。 こ の と き 磁 気 記 録 媒 体 の 処 理 す る 搬 送 速 度 は 通 常  $10\text{ m/分} \sim 900\text{ m/分}$  で お こ な わ れ 、 通 常 2 回 以 上 の 多 段 の 金 属 ロ ール で 処 理 し 、 そ の 成 形 温 度 は  $50^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  で 行 な う こ と が 好 ま し い 。 そ の 余 の 処 理 は 金 属 ロ ール と 超 硬 度 プ ラ ス チ ッ ク 、 超 硬 度 プ ラ ス チ ッ ク 同 志 の 組 合 せ を 用 い て も よ い 。

【 0 0 2 8 】 こ れ ら の 製 造 方 法 は 粉 体 の 予 備 処 理 ・ 表 面 処 理 、 混 練 ・ 分 散 、 塗 布 ・ 配 向 ・ 乾 燥 、 平 滑 処 理 、 熱 処 理 、 E B 処 理 、 表 面 研 磨 処 理 、 裁 断 、 巻 き 取 り の 工 程 を 連 続 し て 行 う こ と が 望 ま し い 。 こ れ ら は 、 例 え ば 、 特 公 昭 4 0 - 2 3 6 2 5 号 公 報 、 特 公 昭 3 9 - 2 8 3 6 8 号 公 報 、 特 公 昭 4 7 - 3 8 8 0 2 号 公 報 、 英 国 特 許 1 1 9 1 4 2 4 号 、 特 公 昭 4 8 - 1 1 3 3 6 号 公 報 、 特 開 昭 4 9 - 5 3 6 3 1 号 、 特 開 昭 5 0 - 1 1 2 0 0 5 号 、 特 開 昭 5 1 - 7 7 3 0 3 号 、 特 公 昭 5 2 - 1 7 4 0 4 号 、 特 開 昭 6 0 - 7 0 5 3 2 号 公 報 、 特 開 平 2 - 2 6 5 6 7 2 号 、 米 国 特 許 第 3 4 7 3 9 6 0 号 、 米 国 特 許 第 4 7 2 8 5 6 9 号 、 米 国 特 許 第 4 7 4 6 5 4 2 号 明 細 書 等 に し め さ れ て い る 。 又 、 特 公 昭 4 1 - 1 3 1 8 1 号 公 報 に し め さ れ る 方 法 は こ の 分 野 に お け る 基 本 的 、 且 つ 重 要 な 技 術 と 考 え ら れ て い る 。

【 0 0 2 9 】 こ の よ う に 作 成 し た 磁 気 記 録 媒 体 を 裁 断 し た あ と 所 望 の プ ラ ス チ ッ ク や 金 属 の リ ール に 巻 き 取 る 。 巻 き 取 る 直 前 な い し は そ れ 以 前 の 工 程 に お い て 磁 気 記 録 媒 体 ( 磁 性 層 、 バ ッ ク 層 、 エ ヅ ジ 端 面 、 ベ ース 面 ) を パ ー ニ ッ シ ュ お よ び ま た は ク リ ー ニ ン グ を 行 う こ と が 望 ま し い 。 パ ー ニ ッ シ ュ は 磁 気 記 録 媒 体 を 具 体 的 に サ フ ェ イ ア 刃 、 剃 刀 刃 、 超 硬 材 料 刃 、 ダ イ ア モ ン ド 刃 、 セ ラ ミ ッ ク ス 刃 の よ う な 硬 い 材 料 に よ り 磁 気 記 録 媒 体 表 面 の 突 起 部 分 を そ ぎ お と し 平 滑 に す る 。 こ れ ら 材 料 の モ ー ス 硬 度 は 8 以 上 が 好 ま し い が 特 に 制 限 は な く 突 起 を 除 去 で き る も の で あ れ ば よ い 。 こ れ ら 材 料 の 形 状 は 特 に 刃 で あ る 必 要 は な く 、 角 型 、 丸 型 、 ホ イ ール ( 回 転 す る 円 筒 形 状 の 周 囲 に こ れ ら の 材 質 を 付 与 し て も よ い ) の よ う な 形 状 で も 使 用 で き る 。 ま た 磁 気 記 録 媒 体 の ク リ ー ニ ン グ は 、 磁 気 記 録 媒 体 表 面 の 汚 れ や 余 分 な 潤 滑 剤 を 除 去 す る 目 的 で 磁 気 記 録 媒 体 表 層 を 不 織 布 な ど で 磁 性 層 面 、 バ ッ ク 層 面 、 エ ヅ ジ 端 面 、 バ ッ ク 側 の ベ ース 面 を ワ イ ン グ す る こ と に よ り 行 う 。 こ の よ う な ワ イ ン グ の 材 料 と し て は 例 え ば 日 本 バ イ リ ー ン 製 の 各 種 バ イ リ ー ン や 東 レ 製 の ト レ シ ー 、 エ ク セ ー ス 、 商 品 名 キ ム ワ イ プ 、 富 士 写 真 フ ィ ル ム 製 各 種 研 磨 テ ー プ 、 ま た 不 織 布 は ナ イ ロ ン 製 不 織 布 、 ポ リ エ ス テ ル 製 不 織 布 、 レ ー ヨ ン 製 不 織 布 、 ア ク リ ロ ニ ト リ ル 製 不 織 布 、 混 紡 不 織 布 な ど 、 テ ィ ッ シ ュ ペ ー パ ー 等 が 使 用 で き る 。 こ れ ら は 例 え ば 特 公 昭 4 6 - 3 9 3 0 9 号 、 特 公 昭 5 8 - 4 6 7 6 8 号 、 特 開 昭 5 6 - 9 0 4 2 9 号 、 特 公 昭 5 8 - 4 6 7 6 7 号 、 特 開 昭 6 3 - 2 5 9 8 3 0 号 、 特 開 平 1 - 2 0 1 8 2 4 号 等 に も 記 載 さ れ て

いる。特に本発明においては、モース硬度9以上の材質からなる回転刃もしくは研磨テープで処理することが必要で、回転刃の場合は、巻き付け角度180度以上、回転刃900回転以上で処理する事が好ましい。研磨テープで処理する場合は接触面が0.1mm以上あることが必要である。このときの磁気記録媒体にかかるテンションは1/2吋幅あたり200g以上であることが必要で、この処理装置の前後でのテンション変化が200g以上であることが必要である。

#### 【0030】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ここに示す成分、割合、操作順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲において変更しうるものである

#### 磁性塗料組成

(1) 強磁性合金粉末	100部
(Fe金属粉末, Si5重量%, 比表面積 {S-BET}: 60m <sup>2</sup> /g)	
燐酸エステル (フェニルスルホン酸)	2部
オレイン酸鉄	0.1部
塩化ビニル共重合体樹脂 (日本ゼオン株製: MR110)	9部
ウレタン樹脂 (東洋紡: UR8600)	3部
パルミチン酸2エチルヘキシル	0.5部
シクロヘキサノン	30部
メチルエチルケトン	20部
【0033】	
(2) カーボンブラック (コンダクテックスSC)	0.4部
ウレタン樹脂 (東洋紡: UR8600)	1部
メチルエチルケトン	10部
以上分散物	
研磨剤 (住友化学: Hit55)	10部
塩化ビニル樹脂 (日本ゼオン: MR110)	1部
メチルエチルケトン	40部
以上分散物	
シクロヘキサノン	60部
【0034】	
(3) ポリイソシアネート (日本ポリウレタン : コロネート3040)	3部
メチルエチルケトン	50部
トルエン	30部
ステアリン酸ジブチルアミド	0.5部
ミリスチン酸	0.3部
ステアリン酸ブトキシエチル	0.5部

【0035】磁性塗料を塗布した非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態で磁場配向処理、乾燥を行い、引続き下記のバック塗料(1)に塗布直前に(2)を加え乾燥後厚み0.6μmで塗布した。さらに乾燥後金属カレ

ことは本業界に携わるものにとつては容易に理解されることである。従って、本発明は下記の実施例に制限されるべきではない。猶を、実施例中の部は重量部をしめす。

#### 【0031】実施例1

下記に示す組成の磁性塗料(1)をオープンニーダーで混練し、組成(2)を加えた後サンドミルで分散し、塗布前に(3)を加えて、調整して乾燥後の磁性層の厚さが2.0μmになるように予め下塗層を施した厚さ7.0μmの非磁性支持体ポリエチレンナフタレート(MD方向のヤング率900Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向のヤング率700Kg/mm<sup>2</sup>)上に塗布した。

#### 【0032】

ンダー処理を100℃、線圧350Kg/cm、速度200m/minで5回行い、その後1/2インチ幅にスリットした。引続きテープを2%ダイヤモンド(1μm) - 98%アルミナ(0.5μm)のラッピングテー

プで磁性層を接触距離100mm、テンション400g  
／幅で処理し、Hc1700Oe、SQ0.91、Ra  
3nm、光沢260（45度反射）、バック層Ra7n

mのビデオテープを作成した。その結果の一覧を表1に  
示した。

【0036】

バック塗料組成

(1) カーボンブラック (キャボットBP800)	90部
カーボンブラック (カンカルブMTCI)	10部
α-アルミナ (住友化学HIT100)	0.2部
硫酸バリウム (堺化学BF1)	0.2部
ステアリン酸2エチルヘキシル	0.5部
オレイン酸銅	0.1部
塩化ビニル共重合体樹脂	40部
(日本ゼオン株製:MR110)	
ウレタン樹脂	30部
(東洋紡:UR8300)	
シクロヘキサノン	200部
メチルエチルケトン	300部
(2) ポリイソシアネート (日本ポリウレタン株製	
:コロネート3040)	20部
メチルエチルケトン	3500部
トルエン	200部
シリコーン (信越化学KF69)	0.1部

【0037】

表1

	ラビング 処理 (テンション)	研磨材 高さ (nm)	研磨材 個数 (ヶ/100μm)	初期ヘッド 摩耗 <sup>2)</sup> (μ/100H)	VTR互換 出力差 (dB)	低湿 出力 低下(dB)
実施例1	有り(400g)	2	200	10	0	-2
2	"(350g)	4	200	15	2	-2
3	"(300g)	6	200	23	3	-1
4	"(250g)	8	200	30	4	-1
5	"(200g)	12	200	35	6	-1
6	"(300g)	8	400	30	3	-1
7	"(300g)	7	250	25	4	-2
比較例1	有り(50g)	14	200	80	12	-4
2	無し	20	200	100	14	-2
3	"	16	80	80	12	-6>

【0038】

注1) 実施例6は実施例1において研磨材(Hit  
55)量を15gとした。

注2) 実施例7は実施例1において研磨材を0.5  
40 μmの酸化クロムとした。

注3) 比較例3は実施例1において研磨材(Hit  
55)量を4.5gとした。

注4) 初期ヘッド摩耗は、M2VTRで新品90分  
長2巻走行させ、100時間換算した。

注5) VTR互換差は、M2VTRヘッドの取り付  
け角度の異なる3台のVTRを準備し、1台で記録再生  
し、その時の出力と、そのテープを別のVTRで再生し  
たときの最大出力差を求めた。

注6) 低湿環境での出力低下は、23℃10%RH 50

の条件で90分長走行させ低湿下での出力低下を観測し  
た。

【0039】実施例から、研磨材高さを制御すると初期  
ヘッド摩耗、VTR互換出力差、低湿出力低下において  
非常に優れることが分かる。またこの時磁性層に含まれ  
る強磁性微粉末100重量部あたり研磨材は5部以上ある  
ことが必要で且つ研磨材高さを15nm以下にすること  
が非常に効果がある。

【0040】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体  
上に強磁性微粉末とバインダー、モース硬度8以上の研  
磨材を含む磁性層を設け、該磁性層の磁性層表面粗さの  
中心線より上に存在し且つ磁性層表層に存在する研磨材  
の上端部までの平均突起高さを15nm以下とすること

により、VTRのヘッド摩耗が少なく走行耐久性に優れた磁気記録媒体が得られた。特に磁性層に含まれる研磨材がアルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドの少なくとも1種類であり、磁性層の表面粗さが0.1nmから6nmである時、VTRヘッドと磁気記録媒体の耐久性に優れた磁気記録媒体が得られた。また磁性層の表層に存在する研磨材が $100\mu\text{m}^2$ あたり100~1000個で

あり、磁性層に含まれる研磨材は強磁性微粉末100部あたり5~20重量部で、かつ磁性層の強磁性微粉末の比表面積が $47\text{m}^2/\text{g}$ 以上の金属粉末であることにより、高出力と適切な研磨能が得られた。また磁性層を塗設してなる非磁性支持体の裏面に表面粗さが2nm~15nmのバック層を有することによりきわめてすぐれる走行耐久性が得られた。